Ueber eine neue Verbindung des Cyans mit Eisen;

von *Pelouze*.

Wenn man einen Ueberschufs von Chlorgas in eine Auflösung von Ferrocyankalium oder Ferridcyankalium strömen läfst, so färbt sich die Flüssigkeit weinroth und nimmt einen lebhaften, durchdringenden Geruch an, in welchem man Chlorcyan, Blausäure und Chlor unterscheidet.

In Berührung mit der Luft sich selbst überlassen oder besser zum Kochen erhitzt, setzt sich daraus ein grünes, leichtes, geschmackloses Pulver ab, welches Cyan, Eisen, Eisenoxyd und Wasser in sehr verschiedenen Verhältnissen enthält und welche in diesem Pulver das Vorhandenseyn mehrerer verschiedener Materien anzuzeigen scheinen.

Dieses grüne Pulver wird an der Luft nach und nach blau und nimmt die Eigenschaften des Berlinerblaus an. Bei 180° verliert es Cyan, Wasser, etwas Blausäure und nach einigen Augenblicken wird es sehr schön und intensiv purpurblau. Um es von Eisenoxyd, welches es immer enthält, und von Berlinerblau, das bisweilen darin ist, zu befreien, wird es mit dem 8 bis 10fachen Gewicht concentrirter Salzsäure zum Sieden erhitzt. Das Eisenoxyd löst sich auf, das Berlinerblau zersetzt sich und wenn eine kleine Portion der filtrirten Flüssigkeit durch Wasser sich nicht mehr trübt und nicht mehr blau färbt, so ist die Operation beendigt. Der grüne, gutgewaschene Rückstand wird im leeren Raume ausgetrocknet, bis er nichts mehr an Gewicht verliert.

Es ist alsdann eine vollkommen reine Verbindung, welche die Zusammensetzung $Fe\,Cy_2 + Fe_2\,Cy_6 + 4\,H_2O$ hat. Sie enthält mehr Cyan als das Berlinerblau, woraus sich ihre Umwandlung in letzteren Körper in der Wärme oder durch längere Berührung mit der Luft, mit Leichtigkeit erklärt.

Die Quantität Wasser, welche diese Verbindung enthält, ist merkwürdig, denn sein Wasserstoff und Sauerstoff reichen genau hin, um mit dem Cyan Blausäure, und mit dem Eisen, ein der nemlichen Cyanstufe dieses Metalls correspondirendes Oxyd zu bilden, wie diefs folgende Formeln versinnlichen.

$$FeCy_2 + Fe_2Cy_6 + 4H_2O = FeO + Fe_2O_3 + 4H_2Cy_2$$

Die neue Verbindung entspricht dem magnetischen Eisenoxyd, und ihre Existenz läfst die einer analogen Chlorverbindung, welche bis jetzt noch nicht gefunden wurde, vermuthen.

Dieses Cyanür ist viel beständiger als das Berlinerblau. Rauchende Salzsäure zersetzt es nur bei stundenlang fortgesetztem Kochen. Die dabei erhaltene Flüssigkeit enthält ein Gemenge von Eisenchlorür und Eisenchlorid. Chlor zersetzt es noch schwieriger. Durch Kalilauge wird es plötzlich verändert und in *Eisenoxyd* verwandelt, das sich niederschlägt, und in ein Gemenge von Ferrocyan- und Ferridcyan-Kalium, was sich auflöst.

Nach der Menge des niedergefallenen Eisenoxyds ist es wahrscheinlich, dafs die Zersetzung auf folgende Weise vor sich geht:

$$6\,FeCy_2 + 6\,Fe_2Cy_6 + 24\,H_2O + 15\,KO =$$
$$5Fe_2O_3 + \underbrace{Fe_2Cy_6 + 3KCy_2}_{\text{1 At. rothes Salz.}} + \underbrace{6FeCy_2 + 12KCy_2}_{\text{6 At. gelbes Salz.}} + 24H_2O$$

Durch Ammoniak wird es auf dieselbe Weise zersetzt, aber erst bei längerer Einwirkung.

Ich habe gefunden, dafs die erwähnte grüne Verbindung sich unter ziemlich vielen Umständen bildet. Die ersten Krystallisationen des, nach der Methode von L. Gmelin dargestellten, Ferridcyan-Kaliums sind damit verunreinigt; ebenso erzeugt sich viel davon, wenn saure Flüssigkeiten, besonders in der Wärme, auf das rothe oder auf das gelbe Blutlaugensalz einwirken.